

**PRODUCTION OF POLYETHYLENE**

Patent Number: JP1139602  
Publication date: 1989-06-01  
Inventor(s): SAITO JUN  
Applicant(s): CHISSO CORP  
Requested Patent: ☐ JP1139602  
Application: JP19870298755  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F10/00; C08F4/62  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To enhance catalyst efficiency, omit a step of removing a catalyst and readily obtain high-quality polyethylene, by carrying out polymerization by a specific method using a specified Ziegler based catalyst.  
**CONSTITUTION:** Ethylene is polymerized in the presence of a catalyst prepared by reacting a trivalent metallic halide with a bivalent metallic hydroxide, oxide, carbonate, etc., passing the formed solid product through steps of reacting the above-mentioned solid product with a halogen-containing group IVa or VA transition metal compound in the presence of an electron donative compound and reacting the resultant product with a group IVa or Va transition metal compound without containing a halogen in the presence of the electron donative compound and combining the final solid product supporting the transition metal compound with an organoaluminum compound. In the process, continuous suspension polymerization is carried out in the presence of an inert solvent to provide a polyethylenecontaining slurry, which is partially and continuously taken out and separated on the outside of the polymerization system. The gaseous and solvent parts are circulated through the polymerization system to dry the polyethylene part. The obtained solvent vapor is then condensed to circulate the condensate for use.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(J.P.)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-139602

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月1日

C 08. F 10/00  
4/62

MFG  
1 0 1

8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 ポリエチレンの製造方法

⑯ 特 願 昭62-298755

⑰ 出 願 昭62(1987)11月26日

⑱ 発 明 者 斎 藤 純 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦駅前4丁目15番地の14  
⑲ 出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 佐々井 弥太郎 外1名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリエチレンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 3価金属ハロゲン化合物に2価金属の水酸化物、酸化物、炭酸化合物、これらを含む複塩、または2価金属化合物の水和物を反応させて得られる固体生成物(I)に、

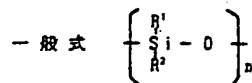
(A工程) 電子供与性化合物の存在下において、ハロゲンを含む第4a族または第5a族の遷移金属化合物(以下ハロゲン含有遷移金属化合物という)を反応させる工程(以下A工程という)および、

(B工程) 電子供与性化合物の存在下において、ハロゲンを含む第4a族または第5a族の遷移金属化合物(以下ハロゲン非含有遷移金属化合物という)を反応させる工程(以下B工程という)の2工程を経て得られる遷移金属化合物担持最終固体生成物(以下固体生成物(II)という)と有

機アルミニウム化合物とを組合わせた触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する方法において、

不活性溶剤の存在下に連続的に懸濁重合をおこない、得られたポリエチレンを含むスラリーの一部を連続的にとり出し重合系外で気体状部分、溶剤部分およびポリエチレン部分に分離し、該気体状部分および溶剤部分を重合系に循環させ、該ポリエチレン部分を引き続いて乾燥系に送り、乾燥を行って溶剤蒸気とポリエチレンドライパウダーに分離し、該溶剤蒸気を凝縮させ、凝縮液をポリエチレン製造系内に流入させるバージ用溶剤、および該重合系に供給する該重合用触媒の希釈、調合用溶剤として循環使用することを特徴とするポリエチレンの製造方法。

(2) 電子供与性化合物として、



(式中R<sup>1</sup>若しくはR<sup>2</sup>はケイ素に結合しうる同種ま

たは異種の残基であり、 $3 \leq n \leq 10,000$ である。)で表わされるポリシロキサンを用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(3)電子供与性化合物として、一般式  $R^1-Si(OR^2)_4-m$  (式中  $R^1$  は  $C_1 \sim C_{20}$  までの炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子であり、 $R^2$  は  $C_1 \sim C_{20}$  までの炭化水素基であり、また  $0 \leq m < 4$  である。)で表わされるアルコキシ基含有有機ケイ素化合物を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(4)電子供与性化合物として、エーテル、エステル、アルデヒド、ケトン若しくはカルボン酸から選ばれた1種または2種以上の酸素含有有機化合物を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(5)ハロゲン含有遷移金属化合物として、チタンまたはバナジウムのハライド、オキシハライド、アルコキシハライド若しくはアセトキシハライドを用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

の圧力より低い圧力下の帯域に抜き出すことにより、気体状部分とポリエチレンスラリー部分に分離し、分離された気体状部分を重合系に循環させる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(12)ポリエチレンを含む落圧されたスラリーを遠心分離法により溶剤部分とポリエチレン部分に分離し、分離された溶剤部分を重合系に循環させる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(13)ページ用溶剤が差圧式レベル計ページ用である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(14)ページ用溶剤が遠心分離機洗浄用である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(15)ページ用溶剤が回転機器のメカニカルシール部フラッシング用である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(16)ページ用溶剤がスラリー中のポリエチレンパウダーの沈降防止用である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(17)乾燥工程で分離された凝縮液の一部を重合系に循環させる特許請求の範囲第(1)項に記載の製

(6)ハロゲン非含有遷移金属化合物として、チタン若しくはバナジウムのアルコキシドを用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(7)ハロゲン非含有遷移金属化合物として、ポリチタン酸エステルを用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(8)遷移金属化合物担持最終固体生成物として、固体生成物(I)に、(A工程)の反応を行わせた後、続いて(B工程)の反応を経て得られる固体生成物(II)を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(9)遷移金属化合物担持最終固体生成物として、固体生成物(I)に、(B工程)の反応を行わせた後、続いて(A工程)の反応を経て得られる固体生成物(II)を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(10)スラリー中のポリエチレン濃度を50重量%以下5重量%以上に保持することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(11)重合系からスラリーの一部を連続的に重合系

造方法。

(18)循環させる溶剤部分中の有機アルミニウム化合物で不足する分の有機アルミニウム化合物を新に重合系内に供給する特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(19)循環させる気体部分中の水素ガスでは不足する分の水素ガスを新に重合系内に供給する特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (技術の分野)

本発明は、ポリエチレンの製造方法に関する。更に詳しくは本発明は、特定のチーグラ-系触媒を用いて、より簡略化されたプロセスにより、ポリエチレンを製造する方法に関するものである。

以下、本発明においてエチレンの重合または重合体とは、エチレンの単独重合または単独重合体の他に、エチレンと共重合し得る他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合または共重合体を含めるものとし、エチレンの単独重合体およびエチレン単位の含有量が50重量%以上の共重合体をポリエチレンと総称することにする。

## (従来技術とその問題点)

近年、チーグラ-型担持触媒を用いてポリエチレンを製造する技術が普及しているが、これは主に、触媒の利用効率を高め、触媒除去工程を省略し、製造プロセスの簡略化を可能にしたことに基づいている。しかし、なお一層の製造プロセスの

移金属化合物(以下ハロゲン含有遷移金属化合物という)を反応させる工程(以下A工程という)、および、

(B工程)電子供与性化合物の存在下において、ハロゲンを含有しない第4a族または第5a族の遷移金属化合物(以下ハロゲン非含有遷移金属化合物という)を反応させる工程(以下B工程という)

の2工程を経て得られる固体生成物(II)と有機アルミニウム化合物とを組合せた触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する際に、触媒除去工程の省略を可能としたばかりでなく、触媒失活剤の使用を不必要とし、更に、溶剤を循環使用することにより溶剤の消費量及び回収コストを大巾に削減することが可能となった。

しかしながら、先願発明の方法においても、触媒を重合系に供給する際に、触媒を希釈、調合する為に必要な溶剤は精製された溶剤を用いなくてはならなかった。又、従来の懸濁重合方法では差圧式レベル計や、スラリー移送用ポンプ等の回転

簡略化による、より経済的なポリエチレンの製造方法の追求が継続されている。

チーグラ-型担持触媒の担体としては、すでに無水塩化マグネシウムまたはその変成物、グリニャール試薬などの有機マグネシウムハロゲン化合物、マグネシウムエトキシドのごとき有機マグネシウム化合物、あるいは、アルミナ、シリカアルミナなどのマグネシウム以外の化合物が使用されていることは公知である。

それに対し、本発明者らは、それらの担体とは本質的に異なる、塩化アルミニウムなどの3価金属ハロゲン化合物と水酸化マグネシウムなどの2価金属化合物の化学反応により生成した複雑な組成の化合物を担体として使用することにより、触媒効率を高め、触媒除去工程の省略を可能ならしめる方法を開発してきた。

たとえば、特開昭 62-174206号(以下先願発明という)の方法によれば、上述の担体に、

(A工程)電子供与性化合物の存在下において、ハロゲンを含有する第4a族または第5a族の遷

移金属化合物のメカニカルシール部、および遠心分離機の内壁等に、ポリエチレンパウダーの混入若しくは付着防止、冷却、密閉性保持等の運転管理上の目的から、いわゆるバージ用溶剤を供給する必要がある。

これらバージ用溶剤は、該製造系内に流入し、重合用剤に混入するため、運転および製品品質上の理由から精製された溶剤である必要があった。従って、精製された溶剤の使用量に見合う量の残余の使用済溶剤は、該製造系外に連続的に抜き出し、溶剤精製処理工程にて精製する必要があった。

本発明者等は、従来技術の改良について鋭意研究を続けて来た。そしてその結果、先願発明に用いた固体生成物(II)と有機アルミニウム化合物を組合せた触媒を用いてエチレンを懸濁重合させてポリエチレンの製造を行うときに、

①乾燥工程から分離された溶剤蒸気を凝縮して得られる清浄な溶剤と遠心分離法により、分離された溶剤部分(註、低分子重合体、有機アルミニウ

ム化合物を含む)の循環使用の方法を後述のように工夫することにより、回収溶剤の精製処理工程が不要となることを知って本発明を完成した。

以上の記述から明らかなように、本発明の目的は先願発明の改良方法を提供することであり、具体的には、精製溶剤の連続的補給および回収溶剤の精製処理工程を不要とするポリエチレンの製造方法を提供するにある。他の目的は、品質の良好なポリエチレンを供給することである。

#### [問題点を解決するための手段と作用]

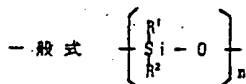
本発明は以下の構成を有する。

(1) 3価金属ハロゲン化物に2価金属の水酸化物、酸化物、炭酸化物、これらを含む複塩、または2価金属化合物の水和物を反応させて得られる固体生成物(I)に、

(A工程) 電子供与性化合物の存在下において、ハロゲンを含む第4a族または第5a族の遷移金属化合物(以下ハロゲン含有遷移金属化合物という)を反応させる工程(以下A工程という)および

合用溶剤として循環使用することを特徴とするポリエチレンの製造方法。

(2) 電子供与性化合物として、



(式中R<sup>1</sup>若しくはR<sup>2</sup>はケイ素に結合しうる同種または異種の残基であり、3 ≤ n ≤ 10,000である。)で表わされるポリシロキサンを用いる前記第(1)項に記載の製造方法。

(3) 電子供与性化合物として、一般式R<sup>1</sup>・Si(O R<sup>2</sup>)<sub>4-m</sub>(式中R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>までの炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子であり、R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>までの炭化水素基であり、また0 ≤ m < 4である。)で表わされるアルコキシ基含有有機ケイ素化合物を用いる前記第(1)項に記載の製造方法。

(4) 電子供与性化合物として、エーテル、エステル、アルデヒド、ケトン若しくはカルボン酸から選ばれた1種または2種以上の酸素含有有機化合物

び、

(B工程) 電子供与性化合物の存在下において、ハロゲンを含む第4a族または第5a族の遷移金属化合物(以下ハロゲン非含有遷移金属化合物という)を反応させる工程(以下B工程という)の2工程を経て得られる遷移金属化合物担持最終固体生成物(以下固体生成物(II)という)と有機アルミニウム化合物とを組合わせた触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する方法において、

不活性溶剤の存在下に連続的に無重合をおこない、得られたポリエチレンを含むスラリーの一部を連続的にとり出し重合系外で気体状部分、溶剤部分およびポリエチレン部分に分離し、該気体状部分および溶剤部分を重合系に循環させ、該ポリエチレン部分を引き続いて乾燥系に送り、乾燥を行って溶剤蒸気とポリエチレンドライパウダーに分離し、該溶剤蒸気を凝縮させ、凝縮液をポリエチレン製造系内に流入させるバッチ用溶剤、および該重合系に供給する該重合用触媒の希釈、調

物を用いる前記第(1)項に記載の製造方法。

(5) ハロゲン含有遷移金属化合物として、チタンまたはバナジウムのハライド、オキシハライド、アルコキシハライド若しくはアセトキシハライドを用いる前記第(1)項に記載の製造方法。

(6) ハロゲン非含有遷移金属化合物として、チタン若しくはバナジウムのアルコキシドを用いる前記第(1)項に記載の製造方法。

(7) ハロゲン非含有遷移金属化合物として、ポリチタン酸エステルを用いる前記第(1)項に記載の製造方法。

(8) 遷移金属化合物担持最終固体生成物として、固体生成物(I)に、(A工程)の反応を行わせた後、続いて(B工程)の反応を経て得られる固体生成物(II)を用いる前記第(1)項に記載の製造方法。

(9) 遷移金属化合物担持最終固体生成物として、固体生成物(I)に、(B工程)の反応を行わせた後、続いて(A工程)の反応を経て得られる固体生成物(II)を用いる前記第(1)項に記載の製

造方法。

(10) スラリー中のポリエチレン濃度を50重量%以下5重量%以上に保持することを特徴とする前記第(1)項に記載の製造方法。

(11) 重合系からスラリーの一部を連続的に重合系の圧力より低い圧力下の帯域に抜き出すことにより、気体状部分とポリエチレンスラリー部分に分離し、分離された気体状部分を重合系に循環させる前記第(1)項に記載の製造方法。

(12) ポリエチレンを含む落圧されたスラリーを遠心分離法により溶剤部分とポリエチレン部分に分離し、分離された溶剤部分を重合系に循環させる前記第(1)項に記載の製造方法。

(13) パージ用溶剤が差圧式レベル計パージ用である前記第(1)項に記載の製造方法。

(14) パージ用溶剤が遠心分離機洗浄用である前記第(1)項に記載の製造方法。

(15) パージ用溶剤が回転機器のメカニカルシール部フラッシング用である前記第(1)項に記載の製造方法。

本発明に使用する触媒の調整方法は、前記先願発明の明細書に詳しいが、次の通りである。

本発明に使用する3価金属ハロゲン化物としては、三塩化アルミニウム(無水)、三塩化鉄(無水)が示される。

2価金属化合物としては、たとえば  $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Mn(OH)_2$  のような水酸化物、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $MnO$  のような酸化物、 $MgAl_2O_4$ 、 $MgSiO_4$ 、 $MgMnO_4$  のような2価金属を含む複酸化物、 $MgCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $CaCO_3$  のような炭酸化物、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  のようなハロゲン化物水和物、 $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 4H_2O$  のような酸化物とハロゲン化物を含む複塩の水和物、 $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  のような2価金属の酸化物を含む複塩の水和物、 $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$  のような炭酸化物と水酸化物の複塩の水和物、および

$Mg_3Al_2(OH)_4CO_3 \cdot 4H_2O$  のような2価金属を含む水酸化炭酸化物の水和物などがあげられる。

固体生成物(I)は、3価金属ハロゲン化物と

(16) パージ用溶剤がスラリー中のポリエチレンパウダーの沈降防止用である前記第(1)項に記載の製造方法。

(17) 乾投工程で分離された凝縮液の一部を重合系に循環させる前記第(1)項に記載の製造方法。

(18) 循環させる溶剤中の有機アルミニウム化合物で不足する分の有機アルミニウム化合物を新に重合系内に供給する前記第(1)項に記載の製造方法。

(19) 循環させる気体部分中の水素ガスでは不足する分の水素ガスを新に重合系内に供給する前記第(1)項に記載の製造方法。

2価金属化合物とを反応させて得られる。この反応をさせるためには、あらかじめ両者をボールミルでは5～100時間、振動ミルでは1～10時間混合、粉碎を行ない、十分に混合した後、加熱反応させることが好ましいが、混合、粉碎しながら加熱反応させることも可能である。

3価金属ハロゲン化物と2価金属化合物の割合は、3価金属に対する2価金属の原子比によって示すと、通常0.01～20で十分であり、好ましくは0.05～10の範囲である。反応温度は通常20～500℃、好ましくは50～300℃である。

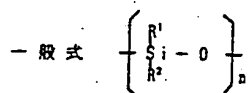
反応時間は30分～50時間が適し、反応温度が低い場合は長時間反応させ、未反応の3価金属ハロゲン化物が残らないように反応を行なわせ、得られた固体生成物を固体生成物(I)とする。

以下、本発明の一態様である固体生成物(I)に、(A工程)の反応を行なわせた後、続いて(B工程)の反応を行なわせる方法について記す。

得られた固体生成物(I)は、次いで、(A工

程)である。電子供与性化合物の存在下において、先づハロゲン含有遷移金属化合物と反応させる。

電子供与性化合物としては、



(式中  $R^1$  若しくは  $R^2$  はケイ素に結合しうる同種または異種の残基であり、 $3 \leq n \leq 10,000$  である。) で表わされるポリシロキサンや、一般式  $R^1 - \text{Si}(\text{OR}^2)_4 - m$  (式中  $R^1$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  までの炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子であり、 $R^2$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  までの炭化水素基であり、また  $0 \leq m < 4$  である。) で表わされるアルコキシ基含有有機ケイ素化合物、更にはエーテル、エステル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸から選ばれた酸基含有有機化合物が用いられる。

ンは液状であることが望ましく、粘度(25℃)は10~10,000センチストークスが適し、好ましくは10~1,000センチストークスである。

本発明に使用するアルコキシ基含有有機ケイ素化合物としては、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラオクトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、*n*-オクチルトリエトキシシラン、*n*-オクタデシルトリエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリメトキシクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、トリエトキシクロロシランなどがあげられる。

通常用いられるポリシロキサンとして、オクタメチルトリシロキサン  $\text{CH}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、ジフェニルオクタメチルテトラシロキサン  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  などの鎖状低級重合体、オクタエチルシクロテトラシロキサン  $(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_4$ 、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン  $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O})_3$  などの環状重合体、ジメチルポリシロキサン  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_n$ 、メチルエチルポリシロキサン  $(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O})_n$ 、メチルフェニルポリシロキサン  $(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O})_n$ 、などの鎖状重合体、メチル水素ポリシロキサン  $(\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O})_n$ 、フェニル水素ポリシロキサン  $(\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O})_n$  などの鎖状アルキル水素シロキサン重合体、鎖状アリール水素シロキサン重合体などの他に、クロルメチルポリシロキサン  $(\text{SiCl}(\text{CH}_3)\text{O})_n$ 、メチルエトキシポリシロキサン  $(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{O})_n$ 、クロルメトキシポリシロキサン  $(\text{SiCl}(\text{CH}_3\text{O})\text{O})_n$ 、メチルアセトキシポリシロキサン  $(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{O})_n$  などの鎖状ポリシロキサンがあげられる。用いるポリシロキサ

更に又、酸基含有有機化合物としては、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジ(イソアミル)エーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、テトラヒドロフランなどのエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチルなどのエステル、ブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセチルアセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどのケトン、酢酸、プロピオン酸、安息香酸などのカルボン酸があげられる。

これらの電子供与性化合物は単独使用の他、2種以上を混合しても用いることができる。

本発明に使用するハロゲン含有遷移金属化合物としては、チタン、バナジウムのハライド、オキシハライド、アルコキシハライド、アセトキシハ

ライドなどの化合物であり、たとえば、四塩化チタン、四臭化チタン、トリクロロモノイソプロポキシチタン、ジクロルジイソプロポキシチタン、モノクロルトリイソプロポキシチタン、トリクロロモノブトキシチタン、ジクロルジブトキシチタン、トリクロロモノエトキシチタン、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウムなどがあげられるが、四塩化チタンが最も好ましい。

固体生成物(I)、電子供与性化合物、ハロゲン含有遷移金属化合物の混合の態様は、不活性ガス例えば窒素雰囲気下において、いかなる順序でもよいが、電子供与性化合物と遷移金属化合物の混合物に固体生成物(I)を添加するのが好ましい。混合は $-50^{\circ}\text{C}$ ~ $+50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $+30^{\circ}\text{C}$ である。その際、溶媒の有無に制限はない。

固体生成物(I)、電子供与性化合物、ハロゲン含有遷移金属化合物の混合割合は、固体生成物(I) 100gに対し、電子供与性化合物は10~10,000g、好ましくは20~1,000g、ハロゲン含有

芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロルホルム、ジクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素などがあげられる。

上記、(A工程)の反応後は、上澄液を除き、ノルマルヘキサン等の溶剤で洗浄した後、次の(B工程)の反応に移る。又、(A工程)の反応後そのままスラリー状態で、次の(B工程)の反応に移っても良い。

固体生成物(II)は、上記(A工程)、即ち、固体生成物(I)、電子供与性化合物、およびハロゲン含有遷移金属化合物の反応後、更に、(B工程)である電子供与性化合物の存在下、該反応物とハロゲン非含有遷移金属化合物との反応によって得られる。

電子供与性化合物としては、前記電子供与性化合物が用いられるが、(A工程)の反応で使したものと同じである必要はない。又、(A工程)の反応後そのままスラリー状態で、次の(B工程)の反応に移る場合には、未反応電子供与性

遷移金属化合物は10~10,000g、好ましくは20~1,000gであって、かつ電子供与性化合物100gに対してハロゲン含有遷移金属化合物は10~1,000g、好ましくは20~500gである。反応条件は、攪拌しながら $40^{\circ}\text{C}$ ~ $300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50^{\circ}\text{C}$ ~ $200^{\circ}\text{C}$ で10分~20時間、好ましくは10分~10時間反応させる。

固体生成物(I)、電子供与性化合物、ハロゲン含有遷移金属化合物の混合、およびそれらの反応にあたって、溶媒を用いることは必ずしも必要ではないが、均一に反応させることが好ましいので、あらかじめ任意のまたはすべての上記成分を溶媒に溶解または分散させておいて良い。溶媒の使用量の合計は、上記3成分の合計量の約10倍(重量)以下で十分である。

用いる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲ

化合物が存在しているので、新たに電子供与性化合物を添加する必要は特にないが、所望により、新たに電子供与性化合物を添加しても良い。

ハロゲン非含有遷移金属化合物としては、チタン、バナジウムのアルコキシド、たとえば、オルトチタン酸テトラエチル(テトラエトキシチタン)、オルトチタン酸テトライソプロピル(テトライソプロポキシチタン)、オルトチタン酸テトラ $n$ -ブチル(テトラ $n$ -ブトキシチタン)などのオルトチタン酸テトラアルキル(テトラアルコキシチタン)、バナジルトリエチラート、バナジルトリイソプロピラート、バナジルトリ $n$ -ブチラートなどのバナジルトリアルコラートなど、他にポリチタン酸エステルを用いることができる。

このものは、一般式 $\text{RO}(\text{Ti}(\text{OR})_2)_m\text{R}$ で表わすことができ、 $m$ は2以上の整数、好ましくは2~10、 $\text{R}$ はアルキル基、アリール基、またはラルキル基を示し、すべての $\text{R}$ が同一種類の基である必要はなく、混在してもよい。 $\text{R}$ の炭素数は1~10が好ましいが、特に制限されるものではない。



い。

具体的には、ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸イソプロピル、ポリチタン酸n-ブチル、ポリチタン酸n-ヘキシルなどである。上記一般式中でアルコキシ基の一部が水酸基であってもよい。

前段階の反応物である固体生成物、電子供与性化合物、ハロゲン非含有遷移金属化合物の使用量は、もとの固体生成物(I) 100gに対して、電子供与性化合物は10~10,000g、好ましくは10~1,000g、ハロゲン非含有遷移金属化合物は10~5,000g、好ましくは15~1,000gであって、かつ、電子供与性化合物100gに対してハロゲン非含有遷移金属化合物は10~1,000g、好ましくは20~500gである。

反応条件は、攪拌しながら40℃~300℃、好ましくは50℃~200℃で10分~20時間、好ましくは10分~10時間反応させる。

物(II)有機アルミニウム化合物と組合せて得られる。有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなど、他に、モノエトキシジエチルアルミニウム、ジエトキシモノエチルアルミニウムなどのアルコキシアルキルアルミニウムなどがある。

かくして得られた触媒は、ポリエチレンの製造に用いられる。エチレンの共重合用 $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などの直鎖状モノオレフィン、4-メチル-ペンテン-1などの分岐状モノオレフィン、ブタジエンなどのジオレフィンなどがあげられる。

重合反応は、通常ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの炭化水素溶剤中で実施される。重合温度は30℃~150℃、好ましくは50~120℃、重合圧力は常圧~50kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは3~

反応にあたって、溶媒を用いることは必ずしも必要ではないが、均一に反応させるために使用しても良い。

溶媒の使用量は、固体生成物(I)の約10倍(重量)以下で十分である。

用いる溶媒としては、前記(A工程)で使用可能な溶媒と同様な溶媒が用いられるが、(A工程)で使用した溶媒と同一である必要はない。

上記反応後は、常法にしたがいの別し、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素等の溶媒を使い、常温、好ましくは50℃以上にて、未反応遷移金属化合物および電子供与性化合物が検出されなくなるまで洗浄を繰返し、乾燥して、固体生成物(II)を得る。

固体生成物(I)に対する前述のハロゲン含有若しくは非含有遷移金属化合物の反応順序は、いづれを先に行ってもよい。即ち、上記の様に(A工程)の後(B工程)を実施してもよく、又、(B工程)の後に(A工程)を行なってもよい。

本発明に係る製造方法の触媒は、上記固体生成

40kg/cm<sup>2</sup>で実施される。重合時には、重合系に水素の適量を添加し、分子量の調節を行なうことができる。

本発明の方法においては、不活性溶剤および未反応エチレン、水素および有機アルミニウム化合物を循環させるために重合系内のスラリーの一部を連続的にとり出す。とり出されたスラリーは、気体部分、溶剤部分、ポリエチレン部分に分離され、気体部分及び溶剤部分は、重合系に循環される。

一方、ポリエチレン部分は乾燥工程で溶剤蒸気とポリエチレンドライパウダーに分離され、触媒失活処理工程を経ずに造粒工程に送られ、ポリエチレンペレットが製品として得られる。又、溶剤蒸気は、凝縮された後、ポリマーや触媒を含まず精浄であるのでバージ用溶剤および重合触媒の希釈、調合用溶剤として循環使用される。

以下、本発明の製造方法につき図面によって説明する。

第1図は、本発明の一実施態様を示す製造方法に係る製造装置のフローチャートである。本発明に係る不活性溶剤の存在下におけるエチレンの連続的懸濁重合はつぎのように行う。

まず触媒調合器5に乾燥機25で分離された溶剤蒸気の凝縮液が配管1から、有機アルミニウム化合物および固体生成物(Ⅱ)が配管2、3から供給され、所定の割合で触媒が調合される。この調合は連続式またはバッチ式方法にて行なわれる。調合された触媒はポンプ6により配管7から、又、配管9ないし12から水素、エチレンおよびエチレン以外のα-オレフィン(註、共重合の場合)が、又、配管15から遠心分離機24で分離された溶剤部分が攪拌機および重合反応熱除去用ジャケットを有する重合器14に連続的に供給される。重合温度に昇温維持され、所定の重合圧力および水素分圧を維持することより、器内のスラリー濃度(ポリエチレン部分/全スラリー)は次第に

は、ポンプ21を有する抽出配管で次の遠心分離器24に送られ、ここで連続的に溶剤部分とポリエチレン部分(湿潤ケーキ)に分離される。溶剤部分には溶剤のほか、重合に使用した有機アルミニウム化合物の大部分と少量の可溶性低分子重合体(註、いわゆるポリエチレンワックス)を含む。この部分は全量循環溶剤タンク32からポンプ35により配管15を経て重合器14へ循環される。

他方、分離された湿潤ケーキは、大部分ポリエチレンからなり、少量の溶剤、それぞれ極めて少量の固体生成物(Ⅱ)、有機アルミニウム化合物および可溶性低分子重合体からなる。この部分は、乾燥工程に送られて、乾燥機25により乾燥され乾燥ポリエチレン粉末(註、ドライパウダー)と溶剤蒸気に分けられる。

かくして得られた乾燥ポリエチレン粉末(註、固体生成物(Ⅱ)、有機アルミニウム化合物と可溶性低分子重合体を含む)は、配管28から触媒失活処理工程を経ることなく造粒工程に送られ、製品のポリエチレンペレットとなる。(註、造粒工

上昇するが、次のスラリー抽出しと溶剤およびエチレン等の新規補給により、器内のスラリー濃度を50重量%以下好ましくは5~50重量%に維持する。

最も好ましい該濃度は、25~45重量%である。50重量%未満では製造能力が著しく低下し、50重量%を超えると運転管理が困難となり、品質の変動が生じ易い。

所定スラリー濃度に達した重合器14内のポリエチレンを含むスラリーの一部は、抽出配管18に設置されたコントロールバルブ16によって連続的にフラッシュドラム20にとり出される。該ドラム内で落圧された前記スラリーから気体状部分すなわちエチレンと水素が分離されこれらは、エチレンおよび水素循環配管17により重合器14へ戻される(配管17に必要なブローは図示を省略してある)。該フラッシュドラム内で処理される前記スラリーの滞留時間および温度は限定されないが、通常5分ないし1時間および20℃~70℃である。

エチレン及び水素を分離された前記スラリー

程の図示は省略してある)。

一方、溶剤蒸気は配管27を経て熱交換器28により凝縮され循環凝縮液タンク29に送られる。循環用凝縮液は、循環凝縮液タンク29からポンプ30(註、ポリマーや触媒が入っていない、清浄な凝縮液を送る為、フラッシングの必要がない)により、配管1から触媒希釈調合用溶剤として、配管4、13、18、31、33から差圧式レベル計ページおよびパウダー沈降防止用として、配管8、22、38からメカニカルシール部フラッシング用として、又、配管23から遠心分離機洗浄用として所定量供給され、該製造系内に流入し、循環使用される。

各所ページ用および触媒希釈調合用として使用しなお残余の凝縮液がある場合は配管34から循環溶剤タンク32に送り、重合器14に循環する。

以上の方法において遠心分離器24によって分離回収される溶剤および溶剤中の有機アルミニウム化合物は、前述のバルブ16を経て抜き出されたスラリー中に含まれる部分のそれぞれ80~90重量%であり、乾燥機25から分離されて、凝縮される溶

剤は同じく40～10重量%である。

したがって重合系において循環のみでは不足する分の有機アルミニウム化合物は、前述の配管2から配管7を経て重合器14へ連続的に補給する。他方、主触媒成分である固体生成物(Ⅱ)は一回の使用によりその全量がポリエチレン製品に持去られるから、前述の配管3から配管7を経て必要な全量を常時補給しなければならない。

#### 【発明の効果】

本発明の主要な効果は、従来技術に比べ溶剤精製処理工程を不要とするきわめて簡略なプロセスによってポリエチレンを製造することが可能なことである。

本発明の製造方法によれば回収溶剤の効率的な循環使用により、従来技術で必要としていた精製された溶剤の常時補給とそれに見合った量の使用溶剤の精製処理工程が不要となる。

第3に本発明に使用する触媒に特有の効果であるポリエチレンパウダーの高嵩比重性を維持できることである。この第3の効果は、重合器内での高スラリー濃度による長期かつ安定な連続運転を可能にするので極めて重要な効果である。

本発明の他の効果は、第1に原料の使用効率がきわめて高いことである。エチレン(註、共重合のときは共重合用モノマーも含む)については溶剤可溶性低分子重合体を含む遠心分離機から分離された溶剤部分を全量重合系に循環することにより、該低分子重合体の生成全量がポリエチレンパウダーに含まれること、また水素および有機アルミニウム化合物についてもそれぞれ重合系に大部分が循環使用されることにより、原料使用効率がきわめて高くなる。

第2に、本発明に使用する触媒の重合活性はきわめて高いことにより、得られたポリエチレン中の触媒濃度は極めて微量であるから、触媒失活処理工程および触媒除去工程が不要となることである。また、本発明の範囲外の触媒を用いて得られたポリエチレンは熱安定性が悪い(比較例2)が本発明に係る触媒を用いて得られたポリエチレンは極めて熱安定性が良好であり、従って、前記触媒失活処理工程および触媒除去工程が不要である(実施例1～3)。

#### 【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明する。実施例、比較例において用いられている用語の意義は次の通りである。

Ep: 重合活性を示し次の式で与えられる

$$Ep = \frac{\text{重合活性 (kg/hr)}}{\text{固体生成物 (Ⅱ) (kg/hr)} \times \text{平均滞留時間 (hr)} \times \alpha\text{-オレフィン圧 (kg/cm}^2\text{)}}$$

BD: 床比重 (単位 g/cm<sup>3</sup>)

MI: メルトインデックス, ASTM D-1238 による (単位 g/10分)

又、熱安定性は、射出試験片を110℃の空気雰囲気下のオープン中に14日間放置した後の引張り強度(JIS K6760-1977による、単位 kgf/cm<sup>2</sup>)と伸び(JIS K6760-1977による、単位%)によって確認した。

## 実施例1

## (1) 固体生成物 (I) の製造

水酸化マグネシウム 5.0kgと三塩化アルミニウム (無水) 12kgを、あらかじめ容量80Lの振動ミル中で2時間室温で混合粉碎したのち内容物を容量30Lの焼成反応器に移し、150℃で5時間反応させた。その後冷却した反応物を再度振動ミルに移して微粉碎し固体生成物 (I) 15kgを得た。

## (2) 固体生成物 (II) の製造

容量 100Lの攪拌機付反応器に、攪拌下にトルエン20L、鎖状ジメチルポリシロキサン (粘度 100センチストークス) 10kg、四塩化チタン 9.0kgを加えて室温で混合し、ついで固体生成物 (I) 10kgを加えた後80℃に昇温し3時間反応させた。

次に上澄液を除いた。残った固体生成物にトルエン20L、鎖状ジメチルポリシロキサン3kg (粘度 100センチストークス)、およびオルトチタン酸テトラn-ブチル3kgを加えた後、80℃にて2時間反応させた。

固体生成物 (II) 0.18g/hr、およびトリエチルアルミニウム0.82g/hrを含むn-ヘキサンスラリーを3kg/hr (配管4からのレベル計バージ用n-ヘキサン0.5kg/hrおよび配管8からのポンプフラッシング用n-ヘキサン0.5kg/hrを含む) で供給した。

更に、遠心分離機で分離されたn-ヘキサン (24kg/hr) と配管33、34および38からの (それぞれレベル計バージ用0.5kg/hr、残余の凝縮n-ヘキサン0.5kg/hr、ポンプフラッシング用0.5kg/hr) 凝縮n-ヘキサンとを合計して25.5kg/hrの割合で配管15からポンプ35によって重合器14に循環した。また配管13からレベル計バージ用および各所配管へのパウダー沈降防止用として凝縮n-ヘキサン (2kg/hr) が供給され重合器14に投入した。

一方、配管10からエチレンを20kg/hr、配管9から水素を供給して最終的に得られるポリエチレン粉末のメルトインデックスが4~6となるよう供給する水素量を調節 (註、水素およびエチレンは配管17から循環) しつつ重合温度85℃、全圧

反応終了後、反応混合物を濾過装置で濾過し、濾過後の固体生成物をヘキサン80Lを用いて洗浄液中に未反応チタン化合物および未反応ポリシロキサンが検出されなくなるまで洗浄と濾過をくり返した。洗浄後の固体生成物について減圧乾燥して固体生成物 (II) を得た。固体生成物 (II) 1g中のチタン原子の含有量は63mgであった。

以上の (1) および (2) の操作は、すべて水分を含まない窒素ガス雰囲気下で行なった。以下の実施例および比較例においても同様である。

## (3) ポリエチレンの製造

第1図に示す連続重合装置を用いてエチレンの単独重合を行なった。

まず重合触媒の調合をバッチ式方法で行なった。内容積 100Lの攪拌機付触媒調合器5に循環凝縮液タンク28からn-ヘキサンを配管1を通して48kg、配管2から固体生成物 (II) を4.4g、配管3からトリエチルアルミニウム 15.0gを供給して、常温にて調合した。

続いて、内容積 200Lの重合器14に配管7から

11kg/cm<sup>2</sup>で120時間連続重合を行った。

重合器14内で35重量%に達した重合スラリーは、調節弁18によってフラッシュドラム20に連続的に抜き出された。フラッシュドラム20で、分離された未反応エチレンと水素は前述のように重合器14に循環された。フラッシュドラム20からのポリエチレンスラリーはポンプ21によって遠心分離機24に導入され、湿潤ケーキ部分とn-ヘキサン部分に分離された。

またフラッシュドラム20には配管18からレベル計バージ用n-ヘキサン (0.5kg/hr)、ポンプ21には配管22からフラッシング用n-ヘキサン (0.5kg/hr)、および遠心分離機には配管23から洗浄用n-ヘキサン (2.0kg/hr) がそれぞれ循環凝縮液タンク28およびポンプ30によって供給された。

引き続いて湿潤ケーキは乾燥機25に送られ乾燥され乾燥ポリエチレン粉末と溶剤蒸気に分離された。得られた乾燥ポリエチレン粉末の収量は20.0kg/hr、MIは5.0、Epは8400またBDは0.47であった。一方遠心分離機24によって分離された

n-ヘキサン部分は前述の様に全量が循環溶剤タンク32からポンプ35によって配管15を経て重合器14に循環された。

また乾燥機25によって分離された溶剤蒸気は、熱交換器28によって凝縮され、循環凝縮液タンク29に回収(9.5kg/hr)された。回収された凝縮n-ヘキサンは、前述した様に1日1回の割合で触媒調合タンク5へ48kg、レベル計バージ用およびパウダー沈降防止用として各槽類へ4kg/hr(うち配管31への0.5kg/hrは循環凝縮液タンク29への自己循環用である)、ポンプメカニカルシール部フラッシング用として1.5kg/hr、遠心分離機24の洗浄用として2.0kg/hrおよび残余の0.5kg/hrが循環溶剤タンク32に送られ、それぞれ循環使用された。

#### (4)熱安定性確認試験

(3)で得られたポリエチレン粉末に2,6-ジ-第3級-ブチル-パラクレゾールを0.05重量%、カルシウムステアレート0.1重量%混合した後、内径40mmの造粒機によって造粒温度200℃で造粒した。得られたポリエチレンペレットから

リーを3kg/hr(配管4からのレベル計バージ用精製n-ヘキサン0.5kg/hrを含む)で供給した。更に配管31から遠心分離で分離されたn-ヘキサンと乾燥機25で分離され、熱交換器28によって凝縮されたn-ヘキサンおよびバージ用精製n-ヘキサンが合計31kg/hrで重合器14に供給され、他は実施例1と同様に重合を行ったところ、重合器14の圧力は12kg/cm<sup>2</sup>となった。

引き続いて重合スラリーはフラッシュドラム20で落圧され、遠心分離機24によって湿潤ケーキと溶剤部分に分離された。湿潤ケーキは乾燥機25によって乾燥され配管26からポリエチレン粉末が20kg/hrで得られた。MIは5.0、Epは7800、BDは0.47であった。

一方、遠心分離機24によって分離された溶剤部分と乾燥機25で分離され、熱交換器28によって凝縮されたn-ヘキサンは前述の様に配管15から重合器14に循環された。なお、残余の回収n-ヘキサン9kg/hrは配管37から系外に抜き出され溶剤精製処理装置38によって精製された。配管39からはポ

JIS K6760-1977に従って試験片を作成した。作成した試験片について、引張強度と伸びを測定したところ、それぞれ320kgf/cm<sup>2</sup>、360%であった。次に同じ様に作成した試験片を110℃に保たれた空気雰囲気下のオープン中に14日間放置した。放置された試験片について引張強度と伸びを測定したところそれぞれ325kgf/cm<sup>2</sup>、250%であった。結果を表に示した。

#### 比較例1

実施例1の(1)および(2)で製造した固体生成物(II)を用いて第2図に示す従来の連続重合装置による方法でポリエチレンの製造を行った。

まず重合触媒の調合は精製溶剤タンク40から精製されたn-ヘキサンを配管1を通して48kg、配管2から固体生成物(II)を4.4g、配管3からトリエチルアルミニウムを30.5gを触媒調合器5に供給して触媒を調合した。続いて重合器14に配管7から固体生成物(II)を0.18g/hrおよびトリエチルアルミニウム1.27g/hrを含むn-ヘキサンスラ

リエチレンワックスが44kg/hrの割合で排出され、エチレンロスとなった。

また、実施例1と異り、各所バージ用n-ヘキサンは、前述したものも含めて全て精製n-ヘキサンを使用した。

得られたポリエチレン粉末を用いて実施例1と同様に造粒して熱安定性を確認した。結果を表に示した。

#### 比較例2

実施例1の(2)において、固体生成物(I)とハロゲン含有遷移金属化合物との反応をさせる際に、鎖状ジメチルポリシロキサンを用いないこと以外は実施例1の(2)と同様にして最終固体生成物を得た。

この最終固体生成物を用い、他は比較例1と同様に行った。結果を表に示した。

## 実施例 2

## (1) 固体生成物 (I) の製造

ヒドロマグネサイト ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 8.0kg と三塩化鉄 (無水) 8.0kg をあらかじめ容量 60L の振動ミル中で 2 時間室温で混合粉碎したのち、内容物を容量 80L の焼成反応器に移し、300℃で 1 時間反応させた。

その後冷却した反応物を再度振動ミルに移して微粉碎し固体生成物 (I) 13kg を得た。

## (2) 固体生成物 (II) の製造

容量 200L の攪拌機付反応器に、攪拌下にトルエン 20L、アニソール 7kg およびポリチタン酸 n-ブチル (3 量体) 4kg を加えて室温で混合し、ひきつづき上記固体生成物 (I) 10kg を加えた後 80℃に昇温し、3 時間反応させた。

次に上澄液を除いた後、テトラエトキシシラン 5.4kg、四塩化チタン 10kg およびトルエン 10L を加え 80℃にて 1 時間反応させた。

反応終了後反応混合物を濾過装置で濾過し、濾過残の固体生成物をヘキサン 80L を用いて洗浄液

中に未反応チタン化合物が検出されなくなるまで洗浄と濾過をくりかえした。洗浄後の固体生成物について減圧乾燥して固体生成物 (II) を得た。固体生成物 (II) 1g 中のチタン原子の含有量は 35mg であった。

(3) 上記 (2) で得た固体生成物 (II)、トリエチルアルミニウムの代わりに 2 倍量のトリイソブチルアルミニウムを用いる以外は実施例 1 と同様にしてポリエチレンの製造を行った。

(4) 上記 (3) で得られたポリエチレン粉末を用い、以下は実施例 1 と同様にして安定化度確認試験を行った。結果を表に示した。

## 実施例 3

実施例 1 で得られた固体生成物 (II) を用いて、エチレンとプロピレンの共重合を行った。

実施例 1 の (3) において、プロピレン 3% (容量%) 含むエチレンを導入すること以外は、実施例 1 と同様にしてエチレン-プロピレン共重合体を製造し、得られたペレットについて安定化度確認試験を行った。結果を表に示した。

表

実施例 または 比較例	最終固体生成物 1g 中の遷移金属原子 (mg)	重合活性 E p	パウダー物性		要精製 溶剤量 (kg/hr)	熱安定性確認試験			
			B D	M I		オープン放置前		オープン放置後	
						引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸 び (%)
実施例 1	63	8400	0.47	5.0	0	320	360	325	250
比較例 1	63	7800	0.47	5.0	9	325	350	330	240
” 2	15	1400	0.46	4.8	0	320	350	160	30
実施例 2	3.5	5300	0.46	4.9	0	315	370	320	200
” 3	63	8400	0.46	5.1	0	300	400	290	270

## 4. 図面の簡単な説明

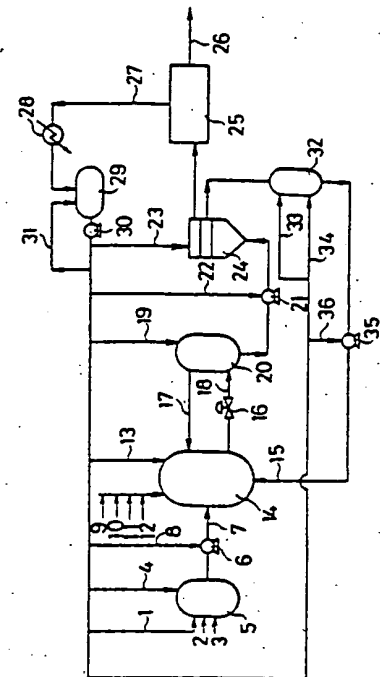
第1図は、本発明に使用するポリエチレンの連続製造装置の工程図、第2図は、従来のポリエチレンの連続製造装置の工程図である。第1、2図において、5は触媒調合器、14は重合器、20はフラッシュドラム、17はエチレンおよび水素循環配管、24は遠心分離機、25は乾燥機、28は熱交換器、29は循環凝縮タンク、32は循環溶剤タンク、38は溶剤精製処理装置、40は精製溶剤タンクである。

第3図は、本発明の触媒製造反応と重合工程を示すフローシートである。

以上

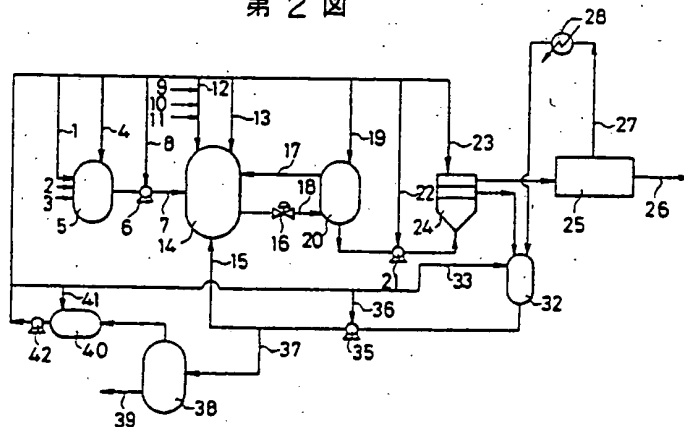
特許出願人 チッソ株式会社  
代理人 弁理士 佐々井 彌太郎  
同 上 野 中 克 彦

第1図



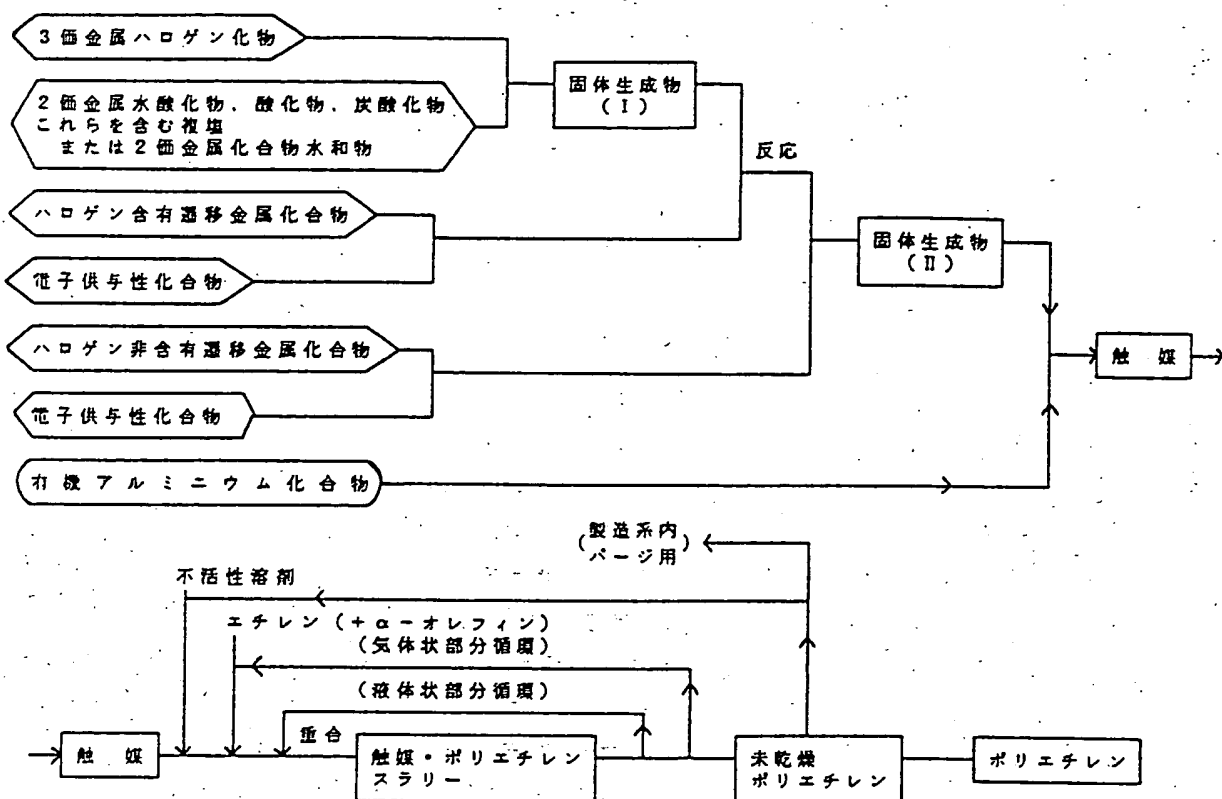
5: 触媒調合器 25: 乾燥機  
14: 重合器 29: 凝縮液循環タンク  
20: フラッシュドラム 32: 循環溶剤タンク  
24: 遠心分離機

第2図



5: 触媒調合器 25: 乾燥機  
14: 重合器 32: 循環溶剤タンク  
20: フラッシュドラム 38: 溶剤精製処理装置  
24: 遠心分離機 40: 精製溶剤タンク

第 3 図





Mordiva is more efficacious than morphine.

What is the effect of multiple dose?

Presented data to FDA- FDA recommends 3 month efficacy data for single and multiple dose; FDA recommendation in writing

Current wide bridge studies for safety of Mordiva vs. morphine vs. oxytrex

Oxytrex is just as safe as oxycodone in patients with osteoarthritis

Safety studies is the first test before multitrial multi-dose study

Mission is to reformulate existing pain therapy market and increasing profit margin by charging more for product

Small company-high risk and high potential

Low burn rate

"Hold on as long as we can"

Realizes the need for corporate partnership but doesn't want one now, waiting for NDA by FDA

End the year with \$50 million, will burn about \$20 million

No debt

Announcement of new board member shortly

21-day multi-dose study of oxytrex vs. oxycodone

New use for opioid drugs for women

2 drugs in advanced clinical trials